Химическая безопасность пищевой продукции

УДК 543.544; 614.7 DOI: 10.25514/CHS.2022.2.23015

Каптан – проблемы определения в объектах окружающей среды и пищевой продукции. Пути решения

Н. Е. Федорова[1], И. В. Березняк[1], Л. Г. Бондарева[1]✉, Н. И. Добрева[1], О. Е. Егорченкова[1], С. Д. Добрев[1]

[1]Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана Роспотребнадзора, Мытищи, Московская область, Россия,
e-mail: bondarevalg@fferisman.ru, lydiabondareva@gmail.com

Поступила в редакцию: 05.08.2022 г.; после доработки: 07.10.2022 г.; принята к публикации: 12.10.2022 г.

Аннотация – Изучены возможные пути воздействия каптана на человека – воздушная среда, продукты питания. Объектами исследования являлись: каптан – действующее вещество, воздушная среда, сладкий перец. Методы детектирования – газожидкостная хроматография, жидкостная хроматография. С помощью разработанной методики определения каптана в воздушной среде методом ВЭЖХ проведено определение каптана в реальных образцах, отобранных при проведении сельскохозяйственных работ. Достоверно установлено содержание каптана в воздухе рабочей зоны (0,2 – 0,75 мг/м^3) и смывах с поверхности кожи операторов (0,2 – 0,4 мкг/смыв). При определении каптана в сладком перце были отработаны методические подходы по минимизации матричного эффекта. Установленный предел обнаружения каптана составил 0,01 мг/кг. При анализе реальных образцов сладкого перца, содержание каптана было менее предела обнаружения.

Ключевые слова: каптан; хроматографические методы; воздушная среда; сладкий перец

Chemical safety of food products

UDC 543.544; 614.7 DOI: 10.25514/CHS.2022.2.23015

Captan: Problems Associated with its Identification in Environmental Objects and Food Products. Ways of Solution

Nataliya E. Fedorova[1], Irina V. Bereznyak[1], Lydia G. Bondareva[1]✉, Natalia I. Dobreva[1], Olga E. Egorchenkova[1], and Svyatoslav D. Dobrev[1]

[1]Federal Scientific Center for Hygiene. F.F. Erisman Rospotrebnadzor, Mytishchi, Moscow region, Russia,
e-mail: bondarevalg@fferisman.ru, lydiabondareva@gmail.com

Received: August 5, 2022; Revised: Oktober 7, 2022; Accepted: October 12, 2022

Abstract – The study is devoted to identifying possible ways of the influence of captan on humans, including air and food. The objects of research were the following: the active substance - captan, air and a sweet pepper. Detection methods are gas-liquid chromatography and liquid chromatography. Using the developed technique for determining captan in air by HPLC, the determination of captan in real samples taken during agricultural work was carried out. The content of captan in the air of the working area (0.2 – 0.75 mg/m3) and washes from the surface of the skin of operators (0.2 – 0.4 μg/wash) was reliably established. When we determined of the captan in sweet pepper, we proposed and tested of methodological approaches were developed to minimize the matrix effect. The established detection limit for captan was 0.01 mg/kg. In the analysis of real samples of sweet pepper, the content of captan was less than the limit of detection.

Keywords: captan; chromatographic methods; air environment; sweet pepper.

ВВЕДЕНИЕ

Каптан, используется главным образом в сельском хозяйстве в качестве контактного фунгицида. Каптан относится к классу фталимидов, таких как фолпет и каптафол, применяется для обработки садовых деревьев, винограда, овощей и декоративных растений, а также для обработки упаковочных коробок для пищевых продуктов. Оказывает защитное и лечебное действие против широкого спектра грибковых заболеваний фруктов, овощей и декоративных культур [1]. Каптан также используется в косметике (например, бактериальное мыло и шампунь) и фармацевтике, красках на масляной основе, лаках, обойном клее, пластификаторах, полиэтилене, виниле, стабилизаторах каучука и текстиле [2].

Уже в 1972 г. немецкие ученые установили, что каптан, обладает мутагенным действием, т. е. воздействует на наследственность. Особенностью каптана, как и многих других пестицидов (например, ДДТ), является способность накапливаться в жировых тканях животных и организме человека, употребляющих содержащую пестициды пищу (правило «биотического усиления») [3].

Агентство по охране окружающей среды США (EPA) относит каптан к группе B2, вероятному канцерогену для человека [4]. В организм человека вещество может проникать при вдыхании в виде аэрозоля. При кратковременном воздействии каптан оказывает раздражающее воздействие на глаза и кожу [5]. При повторяющемся или продолжительном контакте с кожей каптан может вызвать дерматит, сенсибилизирующий эффект [6]. При использовании препаратов, на основе каптана в профессиональной деятельности, например, при сельскохозяйственных работах, содержание вещества в воздухе рабочей зоны может достигать до 0,2 – 0,75 мг/м^3. При работе в течение 8 часов с учетом данных концентраций поглощенная доза каптана при ингаляционном поступлении может составить 2,4 – 9,0 мг или 0,034 – 0,128 мг/кг массы тела [6].

Основное негативное воздействие каптана на человека, как правило, осуществляется при поступлении в организм с фруктами и овощами. При этом в некоторых регионах мира было выявлено содержание каптана в этих продуктах, например, максимальное остаточное количество каптана,

обнаруженное в землянике, реализованной в США, составляло 20 мг/кг [7]. В странах ЕС, Кореи, Австралии и Китае максимальное остаточное количество каптана в землянике превышало 15 мг/кг [8]. Каптан входит в первую сотню пестицидов по частоте выявления в пищевых продуктах. По данным, приведенным в информационном материале [9] в 2017 году в пищевых продуктах стран ЕС было выявлено около 80 случаев наличия остаточных количеств каптана, содержание которого варьировало от 0,0064 до 0,855 мг/кг. Содержание каптана приводится как его сумма с основными метаболитами: тетрагидрофталимид (THPI) и тиазолидин-2-тион-4-карбоновая кислота (TTCA) [9].

Учитывая существующую опасность поступления каптана в организм человека, как в процессе трудовой деятельности, так и с продуктами питания, идентификация вещества имеет важное значение для минимизации риска его воздействия на организм. В виду того, что каптан по химическим свойствам весьма неустойчив и имеет тенденцию к разложению, возникает проблема определения каптана в воздушной среде и пищевых продуктах, с точки зрения достижения воспроизводимости.

Известны способы идентификации каптана в некоторых матрицах [10–13], которые основываются на использовании жидкостной хроматографии (высокоэффективной жидкостной хроматографии с ультрафиолетовым детектором или масс-спектрометрическим детектором). Официальными являются методы газожидкостной хроматографии для определения каптана в яблочном соке [14], в воде и почве [15]. Доступны проверенные методы с использованием капиллярной газовой хроматографии с детектором электронного захвата (ГХ-ЭЗД) для определения каптана в матрицах с высоким содержанием воды при нижнем пределе количественного определения (LOQ) 0,01 мг/кг в яблоках, грушах, персиках, нектаринах и помидорах или с детектированием по электролитической проводимости при LOQ от 0,02 до 0,05 мг/кг в яблоках, помидорах и фракциях переработанных томатов, где применим многоостаточный метод QuEChERS, описанный в европейском стандарте [16]. Используется также метод капиллярной газовой хроматографии с масс-спектрометрией (ГХ-МСД), с помощью которого анализируют остатки каптана в матрицах с высоким содержанием воды при LOQ 0,02 мг/кг [17]. Известно, что практически все вышеперечисленные методы существенно осложняются сильно выраженными матричными эффектами, характеризующимися усилением хроматографического сигнала [18–20].

Представленные в информационных источниках условия хроматографирования не позволяют достичь необходимой чувствительности при детектировании каптана в атмосферном воздухе, которая должна соответствовать нормированию каптана в воздушной среде. Кроме того, для детектирования каптана в пищевых продуктах большое влияние оказывает эффект матрицы, данный фактор не вполне предусмотрен и решен в имеющихся работах [18–20].

Цель исследования: разработка методических подходов к определению остаточных количеств каптана в воздушной среде и пищевых продуктах – сладком перце.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Каптан 3a,4,7,7a-tetrahydro-2-[(trichloromethyl)thio]-1H-isoindole-1,3(2H)-dione (IUPAC), номер CAS [133-06-02] (рис. 1).

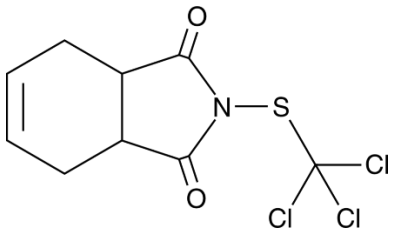


Рис. 1. Структурная формула каптана
Fig. 1. Structural formula of the captan

По физическим свойствам каптан — это бесцветный порошок, который не имеет температуры плавления, так как разлагается при температуре 178°С. По химическим свойствам наиболее опасным является то, что при разложении каптан выделяет такие токсичные вещества как оксид серы, оксиды азота, хлористый водород и фосген [19].

Объектами исследования являлись: атмосферный воздух и пищевые продукты – сладкий перец.

Отбор проб воздушной среды осуществлен в соответствии с требованиями, приведенными в ГОСТ 17.2301-86 [21].

Построение градуировочного графика на стандартных растворах

Для построения градуировочного графика использовали аналитический стандарт каптана, с содержанием основного компонента 99,6%. Для приготовления основного градуировочного раствора каптана (100 мкг/см^3) в мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещали (0,0100 ± 0,0005) г действующего вещества. Растворяли навеску в 30 см^3 ацетона, в случае ГЖХ, или ацетонитрила, в случае ВЭЖХ, и до метки доводили ацетоном или ацетонитрилом. Условия хранения раствора – морозильная камера, при температуре не выше -18 ^{0}С, не более 4 недель. Рабочий раствор каптана для градуировки и внесения (10,0 мкг/см^3) готовили разбавлением исходного градуировочного раствора с концентрацией 100,0 мкг/см^3. В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещали 10,0 см^3 основного раствора каптана. Доводили до метки или ацетоном (для метода ГЖХ), или ацетонитрилом (для метода ВЭЖХ), тщательно перемешивали. Условия хранения раствора – холодильник, при температуре +2 – 6 °С не более 1 недели. Рабочие растворы каптана, для построения градуировочного графика, также готовили в мерных колбах вместимостью 100 см^3. Для этого помещали в колбы 2,0; 3,0; 5,0; 10 и 20 см^3 рабочего раствора с концентрацией 10,0 мкг/см^3. В зависимости от метода

детектирования доводили до метки либо ацетоном (ГЖХ) или подвижной фазой (ВЭЖХ). Растворы не хранились и готовились перед каждым измерением.

Подготовка образцов к измерению

Пробы воздушной среды

Атмосферный воздух с объемным расходом 2,0 дм^3/мин аспирировали через пробоотборные трубки, заполненные пористым полимерным сорбентом (XAD-2). Для определения вещества на уровне предела обнаружения (0,002 мг/м^3) отбирали 50 дм^3 воздуха. Содержимое экспонированной сорбционной трубки (сорбент и стекловату), переносили в химический стакан вместимостью 150 см^3, заливали 20 см^3 ацетона, помещали на ультразвуковую баню на 15 минут. Растворитель сливали, трубки еще дважды обрабатывали новыми порциями ацетона объемом 20 см^3, выдерживая на ультразвуковой бане по 10 минут. Объединенный экстракт упаривали на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С почти досуха, оставшийся растворитель отдували потоком теплого воздуха. Остаток растворяли в 0,5 см^3 подвижной фазы, тщательно перемешивали и анализировали при установленных условиях хроматографирования.

Пробы плодовооовощной продукции - перец

Образец плодоовощной продукции – сладкого перца, первоначально гомогенизировали с помощью куттера. Получали холостой очищенный экстракт общим объемом не менее 10 см^3, который в дальнейшем использовали для приготовления матричных растворов для градуировки и разведения проб. Хранится такой образец в морозильной камере при температуре (–18°С) в течение 3-х месяцев. Из полученного гомогената отбирали навеску массой (10,0 ± 0,1) г, помещали в центрифужную полипропиленовую пробирку вместимостью 50 см^3. Добавляли 10 см^3 ацетонитрила, насыщенного н-гексаном, тщательно встряхивали. Затем вносили в пробирку смесь солей для экстракции (смесь, состоящая из (4,00 ± 0,01) г магния сернокислого, (1,00 ± 0,01) г натрия хлористого, (1,00 ± 0,01) г натрия лимоннокислого трехзамещенного и (0,50 ± 0,01) г натрия лимоннокислого двузамещенного, 1,5-водного), интенсивно встряхивали. После чего смесь центрифугировали 5 мин при скорости вращения 5000 об/мин при температуре 20°С. Полученный надосадочный раствор фильтровали через мембранный фильтр (размер пор 0,45 мкм) в виалу.

Методы и условия детектирования.

Хромато-масс-спектрометр «Agilent 5977A» с газовым хроматографом «Agilent Technologies-7890B», колонка капиллярная HP-5MS UI, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, толщина пленки сорбента 0,25 мкм; объем вводимой пробы 1 мм^3.

Жидкостной хроматограф «Agilent 1260» (фирмы «Agilent Technologies», США) с ультрафиолетовым детектором (DAD, рабочие длины волн 220, 250 нм), колонка стальная (250 мм х 4,6 мм), содержащая ZORBAX Eclipse XDB-C18, зернение 5 мкм; ацетонитрил – орто-фосфорная кислота (0,2%) (60 : 40, по объему). Хроматографируемый объем 20 мм^3.

Жидкостной хроматомасс-спекрометр Exion LC AD/Qtrap 6500+ (Малайзия). Источник ионов: Электроспрей (ESI). Напряжение на электрод: 5500 В. Давление газа осушителя: 60 psi. Температура газа осушителя: 400 °C. Давление газа шторы: 25 psi. Режим работы спектрометра – мониторинг множественных реакций (MRM). MRM переходы каптана: 300→264 (для количественного анализа); 300→265 (подтверждающий). Колонка: Synergy Fusion RP 80A, 50x2мм, 4 мкм. Элюенты: А – 0,1% муравьиная кислота в дейонизированной воде, В – Ацетонитрил. Режим элюирования: Градиентный. Температура колонки: 40 °C. Скорость потока элюента: 0,4 см^3/мин. Объем вводимой пробы: 5 мм^3. Ориентировочное время выхода: 3,5 мин.

Разработка методических подходов при определении каптана в воздушной среде

На основании литературных данных первоначальным вариантом в разработке метода определения каптана в воздушной среде рассматривалась капиллярная газожидкостная хроматография с масс-спектрометрическим детектированием. Однако в данных условиях хроматографирования не удалось получить линейную зависимость площади хроматографического пика от концентрации вещества в рабочем растворе (рис. 2). Вероятно, это связано с тем, что каптан крайне неустойчивое соединение и при нагревании очень быстро превращается в метаболиты.

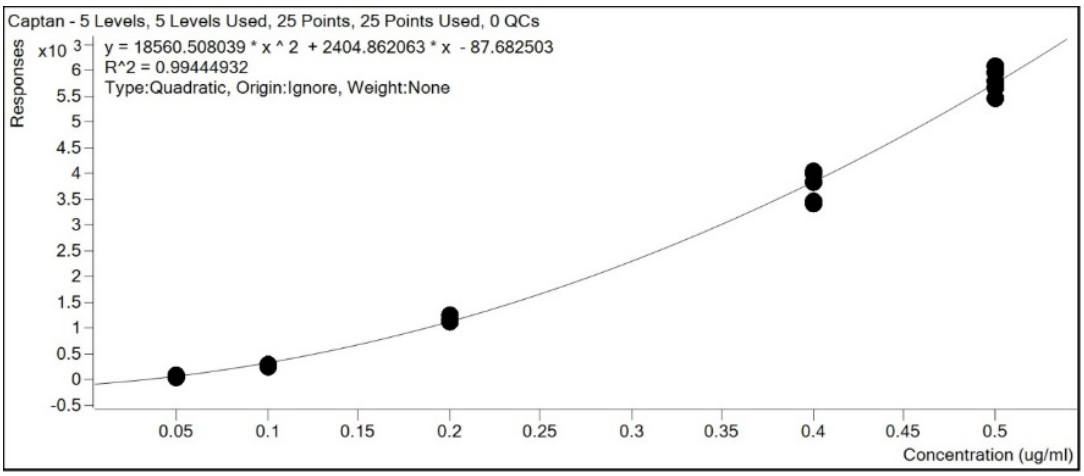


Рис.2. График зависимости площади хроматографического пика от концентрации каптана в растворе. Хромато-масс-спектрометр «Agilent 5977A» с газовым хроматографом «Agilent Technologies-7890B». По оси абсцисс – концентрация каптана, мкг/мм^3. По оси ординат – интенсивность пика (площадь пика), мV/с.

Fig.2. Dependence of the area of the chromatographic peak on the concentration of captan in the solution. Chromato-mass-spectrometer "Agilent 5977A" with a gas chromatograph "Agilent Technologies-7890B". The *x*-axis shows the concentration of captan, μg/mm^3. The *y*-axis shows the peak intensity (peak area), mV/s.

В следствии этого, была предпринята попытка использовать для детектирования каптана метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с ультрафиолетовым детектором на диодной матрице.

Регистрация спектра поглощения каптана в ультрафиолетовой области (190 – 320 нм) показало наличие максимума поглощения при 245 нм (рисунок 3), но так как интенсивность максимума невысока, было принято решение для

дальнейших исследований принять значение длины волны 220 нм, которое приемлемо для детектирования соединения, а в качестве подтверждающей длины волны принять 250 нм.

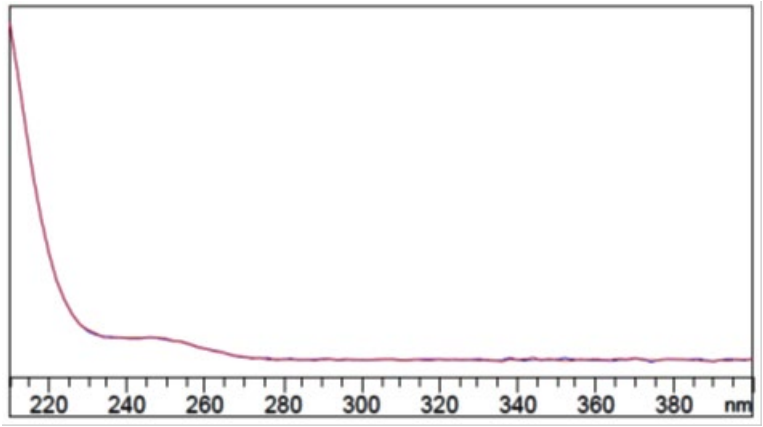


Рис. 3. Спектр поглощения каптана в ультрафиолетовой области. По оси абсцисс – длина волны, нм. По оси ординат – оптическая плотность, отн. ед.

Fig. 3. Absorption spectrum of captan in the ultraviolet region. The *x*-axis shows the wavelength, nm. The *y*-axis shows the optical density, in rel. units.

Одновременная идентификация по наличию в хроматограмме пиков при выбранных длинах волн позволяет надежно утверждать наличие каптана в анализируемых пробах. Исходя из этого, градуировочный график строили при двух длинах волн (рис. 4).

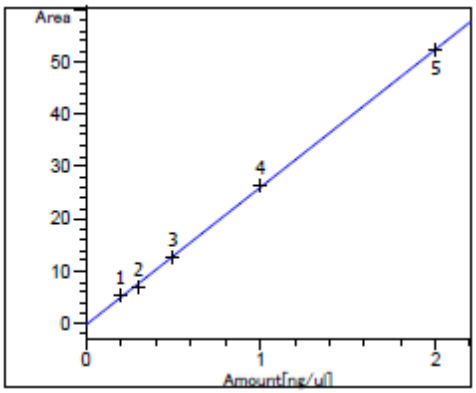


Рис. 4. График зависимости площади хроматографического пика от концентрации каптана в растворе. Жидкостный хроматограф «Agilent 1260» (фирмы «Agilent Technologies», США). По оси абсцисс – концентрация каптана, мкг/мкл. По оси ординат – интенсивность пика (площадь пика), мА/с, длина волны 220 нм

Fig. 4. Dependence of the area of the chromatographic peak on the concentration of captan in solution. Liquid chromatograph Agilent 1260 (Agilent Technologies, USA). The *x*-axis shows the concentration of captan, µg/µl. The *y*-axis shows the peak intensity (peak area), mA/s, wavelength – 220 nm

РЕЗУЛЬТАТЫ

Определение каптана в реальных пробах воздуха, отобранных при использовании препарата в сельском хозяйстве

Для определения содержания каптана мы использовали метод ВЭЖХ и методические подходы, описанные в экспериментальной части. При ОБУВ в

атмосферном воздухе – 0,003 мг/м^3 [22], нам удалось экспериментально установить линейный диапазон определяемой концентрации каптана: 0,002 – 1,000 мг/м^3. На рисунке 5 приведена хроматограмма каптана, выделенного из модельного эксперимента по определению действующего вещества из воздушной среды после его предварительного концентрирования на сорбционных трубках ХАД-2.

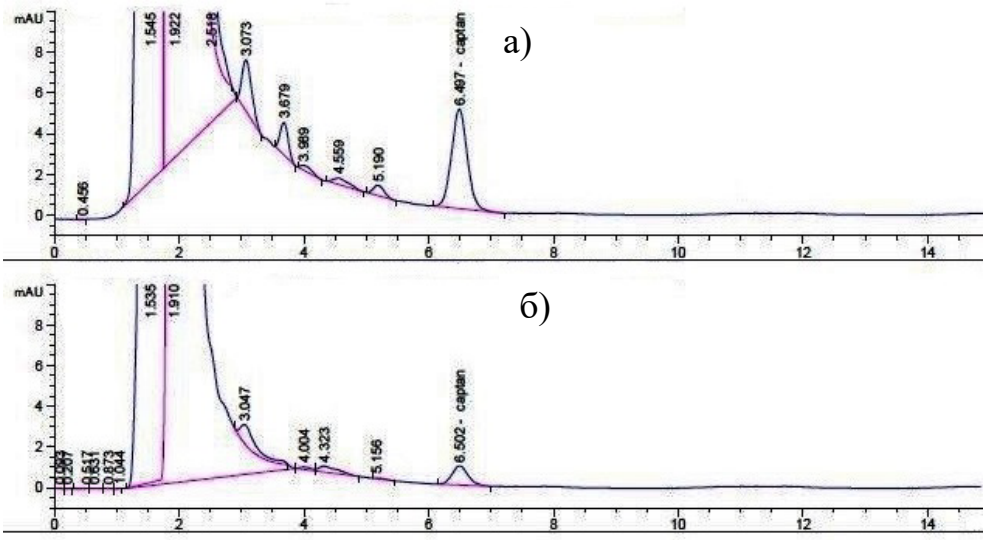


Рис. 5. Хроматограмма каптана (1 мкг/мл), выделенная при анализе модельного образца воздушной среды, соответствует 1,0 мг/м^3, при отборе 50 л воздушной среды: a) длина волны 220 нм, b) длина волны 250 нм. Жидкостной хроматограф «Agilent 1260» (фирмы «Agilent Technologies», США). По оси абсцисс – время, мин. По оси ординат – интенсивность пика (площадь пика), мА/с.

Fig. 5. Chromatogram of captan (1 μg/ml) isolated during the analysis of the model air sample, which corresponds to 1.0 mg/m^3, with 50 l of air being sampled: a) wavelength - 220 nm, b) wavelength - 250 nm. Liquid chromatograph Agilent 1260 (Agilent Technologies, USA). The *x*-axis shows time, min. The *y*-axis demonstrates the peak intensity (peak area), mA/s.

Результаты количественного определения каптана в исследуемых реальных пробах приведены в таблице 1, при условии применения препарата, содержащего каптан – вентиляторное опрыскивание яблочного сада. Кроме того, в таблице 1 приведены результаты определения каптана в пробах, отобранных через трое суток после обработки яблоневого сада, при выполнении ручной обрезки деревьев. Данные исследования проводились для установления сроков безопасного выхода человека на обработанные территории.

Методические подходы при определении каптана в плодоовощной продукции – сладком перце

При разработке методики по определению каптана, в исследованных образцах сладкого перца, возникла проблема, связанная с матричными эффектами анализируемого образца. При использовании градуировочного графика, построенного на растворах действующего вещества в органическом растворителе, были получены значительно завышенные результаты. В связи с этим нами была построена матричная калибровка.

Таблица 1. Результаты определения каптана в реальных пробах воздушной среды и смывов с кожи сельскохозяйственных работников.

Table 1. Results of the captan detection in the real air samples and wipes from the skin of agricultural workers

Характер пробы	Содержание каптана, мг/м^3	Предел обнаружения, мг/м^3	Норматив[4], мг/м^3
Вид деятельности – вентиляторное опрыскивание			
Атмосферный воздух,	н.о.*	0,002	ОБУВ 0,003
Воздух рабочей зоны, мг/м^3	0,75 – 0,15	0,15	ПДК 0,3
Смывы с кожи (мкг/смыв): Лицо+шея Грудь	 0,406 0,347	0,1	-
Вид деятельности – ручная обрезка яблонь			
Атмосферный воздух, мг/м^3	н.о.*	0,002	ОБУВ 0,003
Воздух рабочей зоны, мг/м^3	н.о.*	0,15	ПДК 0,3
Смывы с кожи (мкг/смыв): Лицо+шея Руки	 0,244 0,179	0,1	-

*н.о. – количество каптана ниже 0,002 мг/м^3/0,15 мг/м^3

В качестве матричного образца использовали гомогенизированную массу плода сладкого перца. От образца гомогената, не содержащего исследуемые компоненты (далее – холостой образец), отбирали несколько навесок и проводили пробоподготовку по процедуре, описанной для реальных образцов в разделе «Экспериментальная часть – Подготовка образцов к измерению».

Пробу матричного образца помещали в центрифужную пробирку объемом 50 мл, добавляли раствор каптана в органическом растворителе с концентрацией 10 мкг/мл в количестве, соответствующем высшему калибрационному уровню, выдерживали в покое при комнатной температуре 10 – 30 минут. Пробоподготовку проводили по процедуре, описанной в разделе «Экспериментальная часть». Получали 3 – 4 см^3 экстракта с заданными концентрациями вещества. Далее готовили градуировочные растворы методом последовательного разведения, используя в качестве растворителя холостой очищенный экстракт сладкого перца. Нами был построен градуировочный график, приведенный на рисунке 6.

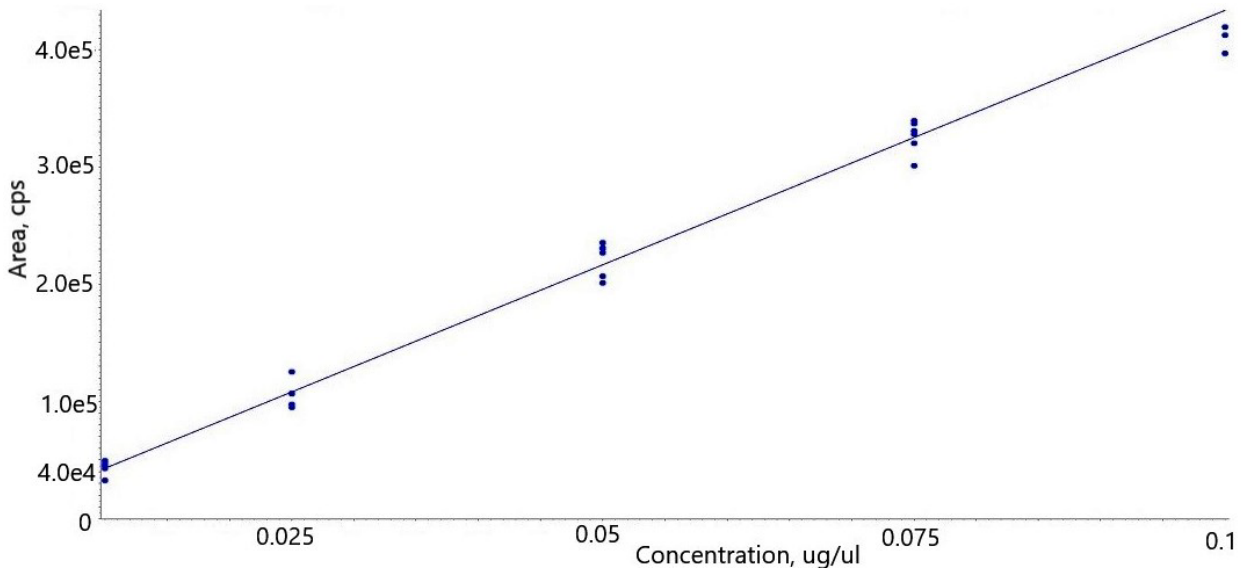


Рис.6. График зависимости площади хроматографического пика от концентрации каптана в матрице. Жидкостной хроматомасс-спекрометр Exion LC AD/QTrap 6500+. По оси абсцисс – концентрация каптана, нг/мкл. По оси ординат – площадь пика, счет/с.

Fig.6. Dependence of the area of the chromatographic peak on the concentration of captan in the matrix. Liquid chromato-mass-specrometer Exion LC AD/QTrap 6500+. The *x*-axis shows the concentration of captan, ng/µl, while the *y*-axis shows the peak area, count·sec^{-1}.

Используя разработанные методические подходы по определению остаточных количеств каптана в сладком перце, были проведены модельные эксперименты по всем линейном диапазоне детектирования. На рисунке 7 приведена хроматограмма каптана, выделенного из модельной системы сладкого перца с внесением каптана в количестве 0,05 мкг/кг. При этом было установлено, что использование матричной калибровки для определения остаточного количества каптана не мешают другие, возможные пестициды, которые могут быть использованы при выращивании и хранении перца.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основным маркером использования каптана в сельском хозяйстве является его выявление в воздушной среде. Так в исследованиях, описанных в информационном источнике [23], сообщается о том, что несмотря на то, что в США использование каптана с 2003 г снижается за счет замещения на другие препараты, обладающие аналогичной активностью, ежегодно максимальные количества каптана в воздушной среде фиксируются в весенне-летний период, то есть в период начала активной деятельности в сельскохозяйственной отрасли. При этом отмечается перенос препарата на значительные расстояния потоками атмосферного воздуха от места его использования. Именно аэрозоли, присутствующие в воздушной среде, играют ключевую роль в процессе атмосферного переноса. Тогда как каптан, присутствующий в паровой фазе быстро разлагается при воздействии на него гидроксильных радикалов воздушного потока. Аналогичные данные были получены и для других стран с различным уровнем экономического развития.

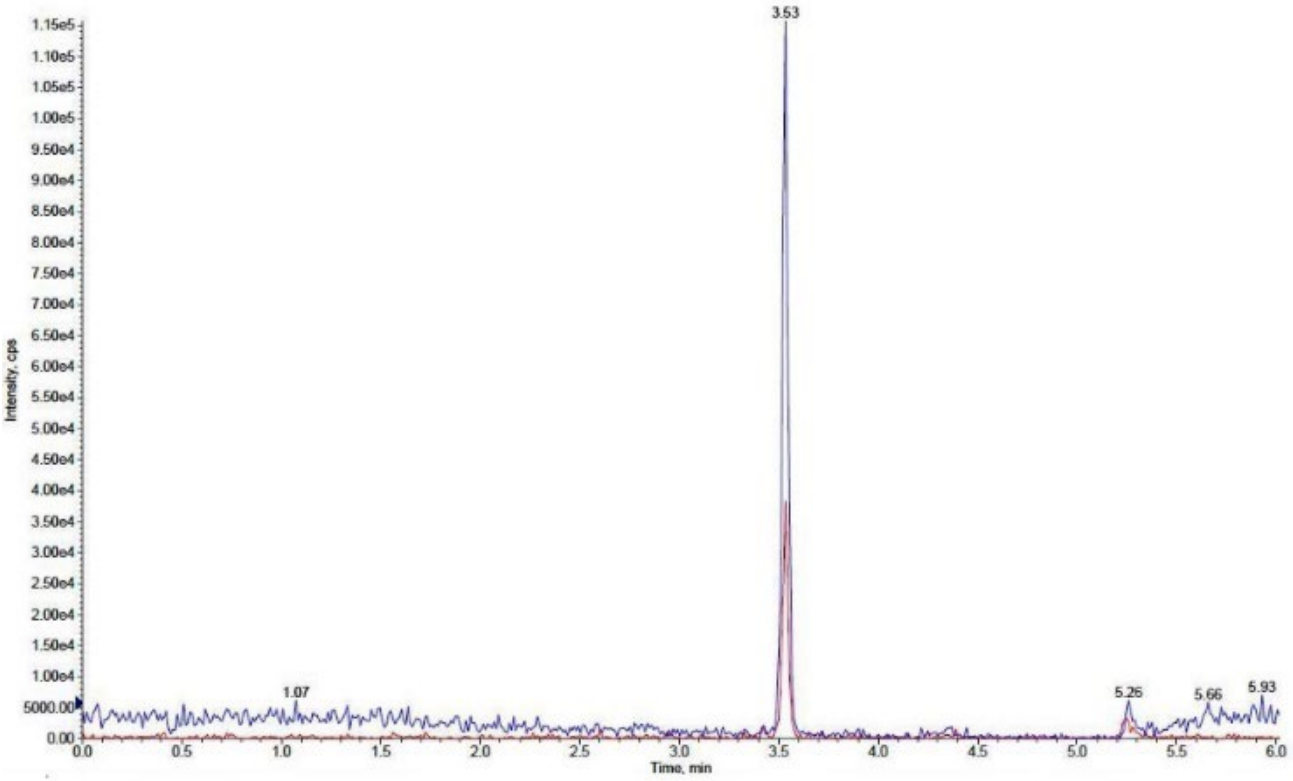


Рис. 7. Хроматограмма каптана (0,05 мкг/мл), выделенного из смеси 8 пестицидов. Жидкостной хроматомасс-спекрометр Exion LC AD/QTrap 6500+. По оси абсцисс – время, мин. По оси ординат – интенсивность пика (площадь пика), счет/с.

Fig. 7. Chromatogram of captan (0.05 μg/mL) isolated from a mixture of 8 pesticides. Liquid Chromatomass-Specrometer Exion LC AD/QTrap 6500+. The abscissa shows time, min. The y-axis shows the peak intensity (peak area), count/s.

По полученным нами данным по содержанию вещества в реальных пробах, отобранных при применении препарата, содержащего каптан в количестве 800 г/кг, были установлены уровни вещества в исследуемых объектах (табл. 1). Так в пробах атмосферного воздуха содержание каптана было меньше предела обнаружения для предлагаемой методики. Однако достоверно выявлено наличие каптана в пробах воздуха рабочей зоны, а также в смывах с поверхности различных частей тела рабочих. В этом случае могут рассматриваться как минимум два источника потенциального поступления препарата на кожу: 1) случайный перенос загрязненными перчатками; 2) поступление каптана в виде аэрозолей на открытые участки тела рабочего из воздуха рабочей зоны. Причем, второй вариант поступления каптана является наиболее вероятным в виду особенностей распространения действующего вещества в воздушной среде.

Разработанные методические подходы по определению каптана были использованы также при определении действующего вещества на реальных образцах сладкого перца, поступивших на исследование из ряда торговых точек. В анализируемых образцах наличия каптана не выявлено. Содержание вещества составило менее 0,01 мг/кг.

В Российской Федерации официально зарегистрирован всего один препарат, содержащий каптан (800 г/кг), рекомендован для использования в яблоневых садах и виноградниках [24]. Однако в виду увеличения объема импортируемой плодовоовощной продукции на территорию России, возникает угроза ввоза овощей и фруктов, содержащих в том числе и каптан. Проведенные исследования являются крайне актуальными, в свете проведения мониторинга содержания пестицидов в импортной продукции для обеспечения населения безопасной пищевой (плодовоовощной) продукцией и минимизации возможных негативных рисков здоровью населения [25].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе предложено решение актуальных проблем, связанных с детектированием пестицида – каптана, физико-химические свойства которого вызывают затруднения в его обнаружении. Разработана методика определения каптана в атмосферном воздухе с использованием метода высокоэффективной жидкостной хроматографии с ультрафиолетовым детектированием на диодной матрице. Методика была апробирована на реальных объектах, отобранных при использовании препарата содержащего каптан в качестве действующего вещества, в условиях сельскохозяйственного использования.

Разработаны методические подходы к подготовке к анализу образцов сладкого перца с построением матричной калибровки. Тем самым минимизированы возможные погрешности, связанные с эффектами, которые дает окраска, наличие других примесей и загрязнителей, в том числе и незаявленных в плодоовощной продукции.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке отраслевой программы Роспотребнадзора (2021 – 2025 г): п.6.1.1. «Разработка и совершенствование методов аналитического контроля ксенобиотиков в пищевой продукции, объектах среды обитания населения и биологических материалах, в том числе на основе многокомпонентного анализа».

ACKNOWLEDGEMENT

The work was carried out with partial financial support from the industry program of Rospotrebnadzor (2021 – 2025): p.6.1.1. “Development and improvement of methods for the analytical control of xenobiotics in food products, objects of the habitat of the population and biological materials, including on the basis of multicomponent analysis”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы

1. Reasoned opinion of EFSA: Modification of the existing MRLs for captan in certain stone fruits (2011). EFSA Journal 9(4): 2151. https://doi.org/10.2903/j.efsa.2011.2151
2. U.S. Environmental Protection Agency. (1984). Health and Environmental Effects Profile for Captan. EPA/600/x84/253. Environmental Criteria and Assessment Office, Office of Health and Environmental Assessment, Office of Research and Development, Cincinnati, OH. http://www.npic.orst.edu/factsheets/captangen.html (дата обращения 07.06.2022).
3. Strid A., Cross A., Jenkins J. (2018). Captan General Fact Sheet; National Pesticide Information Center, Oregon State University Extension Services. npic.orst.edu/factsheets/captangen.html. (Дата обращения 07.06.2022).
4. U.S. Environmental Protection Agency. Integrated Risk Information System (IRIS) on Captan. (1999). National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington, DC. https://cfpub.epa.gov/ncea/risk/recordisplay.cfm?deid=2776 (дата обращения 07.06.2022).
5. NPIC Product Research Online (NPRO): Captan. (2017). National Pesticide Information Center, Corvallis, OR. Strid, A.; Cross, A.; Jenkins, J. 2018. Captan General Fact Sheet; National Pesticide Information Center, Oregon State University Extension Services. http://www.npic.orst.edu/factsheets/captangen.html (дата обращения 07.06.2022)
6. Berthet A., Bouchard M., Vernez D. (2011). Toxicokinetics of Captan and Folpet Biomarkers in Dermally Exposed Volunteers. J. Appl. Toxicol., *32*, 202–209. https://doi.org/10.1002/jat.1659.
7. California Department of Pesticide Regulation. (2013). Pocket Guide: Pesticide Drift. CDPR, Sacramento, CA. http:// www.cdpr.ca.gov/docs/pur/pur13rep/13sum.htm#pestuse (дата обращения 10.06.2022).
8. European Food Safety Authority (EFSA), Anastassiadou M, Arena M, Auteri D, Brancato A, Bura L, Carrasco Cabrera L, Chaideftou E, Chiusolo A, Crivellente F, et al. (2020). Peer review of the pesticide risk assessment of the active substance captan. EFSA J., *18*: e06230. https://doi.org/10.2903/j.efsa.2020.6230
9. European Food Safety Authority (EFSA). Anastassiadou M., Brancato A., Brocca D., Carrasco Cabrera L., De Lentdecker C., Ferreira L., Greco L., et al.(2018). Modification of the existing maximum residue level for captan in cranberries. EFSA journal. European Food Safety Authority, 21 Dec, *16*(12), e05499. https://doi.org/10.2903/j.efsa.2018.5499
10. Chia-Pei L., Sack C., McGrath S., Cao Y., J Thompson C., Posnick Robin L. (2021). US Food and Drug Administration regulatory pesticide residue monitoring of human foods: 2009-2017. Food Addit Contam Part A. Chem Anal Control Expo Risk Assess. *38*(9), 1520–1538. https://doi.org/10.1080/19440049.2021.1934574
11. Velkoska-Markovska L., Tanovska-Ilievska, Jankulovska M. S., Ilievski U. (2018) Development and Validation of High-Performance Liquid Chromatography Method for Determination of Some Pesticide Residues in Table Grape. Acta Chromatographica, *30*(4), 250–254. https://doi.org/10.1556/1326.2017.00330
12. P Oulkar D., Shinde R., Khan Z., Organtini K., Leonard S., Banerjee K. (2019). Improved analysis of captan, tetrahydrophthalimide, captafol, folpet, phthalimide, and iprodione in fruits and vegetables by liquid chromatography tandem mass spectrometry. Food Chemistry. *15,* 125216. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125216
13. Captan and thiophanate-methyl: METHOD 9202, NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition. (2003), Issue 1, dated 15 March 2003: P 2–4. https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/9202.pdf.
14. МУК 4.1.2455-09 «Определение остаточных количеств каптана в яблочном соке методом газожидкостной хроматографии»: - М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009, 15 с.

15. МУК 4.1.2167-07 «Определение остаточных количеств Каптана и Фолпета в воде, почве, Каптана в яблоках, Фолвета в клубнях картофеля и винограде методом газожидкостной хроматографии»: Сборник методических указаний. - М: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009, 83–98 с.
16. Analysis of Captan, Folpet and their respective metabolites Phthalimide and Tetrahydrophthalimide via LC-MS/MS either directly or following hydrolysis. EURL-SRM – Analytical Observations Report. Version 1. Last update: 28.06.201
17. Foods of plant origin - Determination of pesticide residues using GC-MS and/or LC-MS/MS following acetonitrile extraction/partitioning and clean-up by dispersive SPE - QuEChERS-method. EN 15662:2008. https://standards.iteh.ai/catalog/standards/cen/9f9e56e8-ac1c-4F3E-9F91-23D42703DD8A/EN-15662-2008. (accessed 07.06.2022).
18. Menkissoglu-Spiroudi U., Fotopoulou A. Matrix effect in gas chromatographic determination of insecticides and fungicides in vegetables. International Journal of Environmental Analytical Chemistry. 2004; *84*(1–3), 15–27. https://doi.org/10.1080/03067310310001593684
19. Uclésa S., Lozanoa A, Sosab A., Parrilla Vázqueza P., Valverdea A., Fernández-Alba A.R. (2017) Matrix interference evaluation employing GC and LC coupled to triple quadrupole tandem mass spectrometry. *Talanta*, *174*, 72–81. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.05.068.
20. Aparecida de Sousaa F., Isabel Guido Costa A., Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz M., Francisco Teófilo R., Augusto Neves A., Paulino de Pinho G. (2012). Evaluation of matrix effect on the GC response of eleven pesticides by PCA. Food Chemistry, *135*(1) 179–185. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.04.063)
21. ГОСТ 17.2301-86 «Охрана природы. Атмосфера. Правила контроля качества воздуха населенных пунктов». Стандартинформ, 2005. https://internet-law.ru/gosts/gost/5400 (дата обращения 08.07.2022)
22. СанПиН-2021. «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания» от 28.01.2021. https://docs.cntd.ru/document/573500115 (дата обращения 08.07.2022).
23. https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_lang=ru&p_card_id=0120&p_version=2. http://www.npic.orst.edu/factsheets/captangen.html (дата обращения 08.07.2022).
24. Справочник пестицидов и агрохимикатов, разрешенных к применению на территории Российской Федерации, 2022, Вып. 26. М.: Листерра.
25. Captan: Human Health Risk Scoping Document in Support of Registration Review; U.S. Environmental Protection Agency, Office of Chemical Safety and Pollution Prevention, U.S. Government Printing Office: Washington, DC, 2013. https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/hhbp/D403987.pdf (дата обращения 08.07.2022)

References

1. Reasoned opinion of EFSA: Modification of the existing MRLs for captan in certain stone fruits (2011). *EFSA Journal 9*(4): 2151. https://doi.org/10.2903/j.efsa.2011.2151 (accessed 07.06.2022).
2. U.S. Environmental Protection Agency. (1984). Health and Environmental Effects Profile for Captan. EPA/600/x84/253. Environmental Criteria and Assessment Office, Office of Health and Environmental Assessment, Office of Research and Development, Cincinnati, OH. http://www.npic.orst.edu/factsheets/captangen.html (accessed 07.06.2022).
3. Strid, A., Cross, A., & Jenkins, J. (2018). Captan General Fact Sheet; National Pesticide Information Center, Oregon State University Extension Services. http://www.npic.orst.edu/factsheets/captangen.html (accessed 07.06.2022).
4. U.S. Environmental Protection Agency. Integrated Risk Information System (IRIS) on Captan. (1999). National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development,

Washington, DC. https://cfpub.epa.gov/ncea/risk/recordisplay.cfm?deid=2776 (accessed 07.06.2022).
5. NPIC Product Research Online (NPRO): Captan. (2017). National Pesticide Information Center, Corvallis, OR. npic.orst.edu/factsheets/captangen.html (accessed 07.06.2022)
6. Berthet, A., Bouchard, M., Vernez, D. (2011). Toxicokinetics of Captan and Folpet Biomarkers in Dermally Exposed Volunteers. J. Appl. Toxicol., *32*, 202–209. https://doi.org/10.1002/jat.1659.
7. California Department of Pesticide Regulation. (2013). Pocket Guide: Pesticide Drift. CDPR, Sacramento, CA. http://cdpr.ca.gov/docs/pur/pur13rep/13sum.htm#pestuse (accessed 10.06.2022)
8. Anastassiadou, M., Arena, M., Auteri, D., Brancato, A., Bura L., Carrasco, Cabrera, L., Chaideftou, E., Chiusolo, A, Crivellente, F., et al. (2020). Peer review of the pesticide risk assessment of the active substance captan. *EFSA J.*, *18*: e06230. https://doi.org/10.2903/j.efsa.2020.6230
9. Anastassiadou, M., Brancato, A., Brocca, D., Carrasco, Cabrera, L., De Lentdecker C., Ferreira L., Greco L., et al.(2018). Modification of the existing maximum residue level for captan in cranberries. *European Food Safety Authority*, 21 Dec, *16*(12), e05499. https://doi.org/10.2903/j.efsa.2018.5499
10. Chia-Pei, L., Sack, C., McGrath, S., Cao Y., J Thompson C., & Posnick Robin L. (2021). US Food and Drug Administration regulatory pesticide residue monitoring of human foods: 2009–2017. Food Addit Contam Part A. *Chem Anal Control Expo Risk Assess*. *38*(9), 1520–1538. https://doi.org/10.1080/19440049.2021.1934574
11. Velkoska-Markovska, L., Tanovska-Ilievska, Jankulovska, & M.S., Ilievski, U. (2018) Development and Validation of High-Performance Liquid Chromatography Method for Determination of Some Pesticide Residues in Table Grape. *Acta Chromatographica*, *30*(4), 250–254. https://doi.org/10.1556/1326.2017.00330
12. Oulkar, D., Shinde, R., Khan, Z., Organtini, K., Leonard, S., & Banerjee, K. (2019). Improved analysis of captan, tetrahydrophthalimide, captafol, folpet, phthalimide, and iprodione in fruits and vegetables by liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Food Chemistry*. *15*, 125216. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125216
13. Captan and thiophanate-methyl: METHOD 9202, NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition. (2003), Issue 1, dated 15 March: 4. https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/9202.pdf.
14. Guidelines 4.1.2455-09. Determination of residual amounts of captan in apple juice by gas-liquid chromatography. - M.: Federal Center for Hygiene and Epidemiology of Rospotrebnadzor, 2009, P. 15. (in Russ.).
15. Guidelines 4.1.2167-07. Determination of residual amounts of Kaptan and Folpet in water, soil, Kaptan in apples, Folvet in potato tubers and grapes by gas-liquid chromatography. Collection of methodical instructions. - M.: Federal Center for Hygiene and Epidemiology of Rospotrebnadzor, 2009, 83–98. (in Russ.).
16. Analysis of Captan, Folpet and their respective metabolites Phthalimide and Tetrahydrophthalimide via LC-MS/MS either directly or following hydrolysis. EURL-SRM – Analytical Observations Report. Version 1. Last update: 28.06.2019.
17. Foods of plant origin - Determination of pesticide residues using GC-MS and/or LC-MS/MS following acetonitrile extraction/partitioning and clean-up by dispersive SPE - QuEChERS-method. EN 15662:2008. https://standards.iteh.ai/catalog/standards/cen/9f9e56e8-ac1c-4F3E-9F91-23D42703DD8A/EN-15662-2008. (Date of the application 07.06.2022).
18. Menkissoglu-Spiroudi U., Fotopoulou A. Matrix effect in gas chromatographic determination of insecticides and fungicides in vegetables. International Journal of Environmental Analytical Chemistry. 2004; *84*(1–3), 15–27. https://doi.org/10.1080/03067310310001593684

19. Uclésa, S., Lozanoa, A, Sosab, A., Parrilla, Vázqueza P., Valverdea, A., & Fernández-Alba, A.R. (2017) Matrix interference evaluation employing GC and LC coupled to triple quadrupole tandem mass spectrometry. Talanta, *174* 72–81. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.05.068
20. Aparecida, de Sousaa F., Isabel, Guido, Costa, A., Eliana, Lopes, Ribeiro, de Queiroz, M., Francisco, Teófilo, R., Augusto, Neves, A., Paulino, & de Pinho, G. Evaluation of matrix effect on the GC response of eleven pesticides by PCA. Food Chemistry, 2012; *135*(1): 179–185. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.04.063)
21. State standard RF 17.2301-86. Nature protection. Atmosphere. Rules for air quality control in settlements. Standartinform, 2005. https://internet-law.ru/gosts/gost/5400 (accessed 08.07.2022) (in Russ.).
22. SanPiN-2021. “Hygienic standards and requirements for ensuring the safety and (or) harmlessness to humans of environmental factors” dated 01.28.2021. (in Russ.). https://docs.cntd.ru/document/573500115 (accessed 11.06.2022) (in Russ.).
23. https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_lang=ru&p_card_id=0120&p_version=2. http://www.npic.orst.edu/factsheets/captangen.html. (accessed 08.07.2022).
24. Directory of pesticides and agrochemicals permitted for use on the territory of the Russian Federation, 2022. Issue. 26. M.: Listerra. (in Russ.).
25. Captan: Human Health Risk Scoping Document in Support of Registration Review; U.S. Environmental Protection Agency, Office of Chemical Safety and Pollution Prevention, U.S. Government Printing Office: Washington, DC, 2013. https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/hhbp/D403987.pdf (accessed 08.07.2022)